

# 水环境中有机污染物的 光化学研究\*

——第二松花江水中酚的光诱导降解模拟

刘星娟 杜尧国

王义 蔡向东

(吉林大学)

## PHOTOVHEMICAL STUDY OF ORGANIC POLLUTANTS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT

—LIGHT-INDUCED DEGRADATION OF PHENOL IN  
NATURAL WATER (THE SECOND SONG HUA RIVER )

Liu Xingjuan      Du Yaoguo

Wang Yi      Chai Xiangdong

(Jilin University)

### Abstract

The light-induced decomposition of phenol in distilled water with  $H_2O_2$  was carried out using the light from 500W Xe-lamp. Phenol was oxidized rapidly in the solution.

Typical half-lives for photodegradation of phenol in the natural water (The Second Song Hua River) at 43°54' north latitude were as follows: at the depth of 10 cm, spring (in May)  $T_{\frac{1}{2}}=69$ h, summer (in June)  $T_{\frac{1}{2}}=43$ h, and autumn (in September)  $T_{\frac{1}{2}}=63$ h.

Photodegradation of phenol under sunlight was found to be much more rapid in the natural water than in distilled water. Degradation of phenol in the natural water in dark was slower than under sunlight.

天然水中有机污染物的光化学反应是天然水自净能力的来源之一。Zeepp.R.G<sup>[1]</sup>提出水环境中直接光解速度问题。Dilling. W.L<sup>[2]</sup>等研究3,5,6-氯-2吡啶酚等有机污染物的光解及它们在水环境中的光转化

速度。

本文研究了酚在水环境中，光作用下的降解速度。

### 一、原 理

天然水中，存在着各种具有氧化能力的自由基团，这是由于不纯的和含有各种有机

\* 收稿日期1984年12月1日。中国科学院科学基金资助课题。

物的水体被太阳光照射时，产生具有很强氧化性能的自由基，如： $\text{RO}_2$ 、 $\text{RO}^\cdot$ 、 $\text{HO}^\cdot$ 及 $(\cdot\text{O}_2)$ 等。Mill.T<sup>[1]</sup>曾指出，天然水中， $\text{RO}_2$ 的浓度可达 $10^{-9}\text{ mol/l}$ ，而 $\text{HO}^\cdot$ 达 $10^{-17}\text{ mol/l}$ ，特别是纯态氧(The Singlet Oxygen)的存在，是一种很重要的氧化剂，它在溶液中的寿命相当长( $3\mu\text{s}$ )<sup>[4]</sup>，因此，它易氧化天然水中各种有机物质，如：聚不饱和烃，脂肪酸，甾醇和氨基酸等。

同样，在日光作用下水中的酚与自由基反应，酚本身也在光诱导下产生 $\text{RO}^\cdot$ 自由基团，其降解速度可用如下动力学方程式表示：

$$-\frac{d[c]}{dt} = K_R[\text{RO}_2][c] + K_H[\text{HO}^\cdot][c] + K_o[\text{OX}][c] \quad (1)$$

$[c]$ ——天然水中酚的浓度；

$K_R$ 、 $K_H$ ——分别为 $[\text{RO}_2]$ 、 $[\text{HO}^\cdot]$ 的特征反应常数；

$K_o$ ——为其他未知的氧化基团的反应常数；

$[\text{RO}_2]$ ——过氧化物自由基的浓度；

$[\text{HO}^\cdot]$ 、 $[\text{OX}]$ ——分别为氢氧自由基团和其他氧化基团的浓度。

$$\text{设: } K_T = K_R[\text{RO}_2] + K_H[\text{HO}^\cdot] + K_o[\text{OX}] \quad (2)$$

我们称 $K_T$ 为总的表观速度常数。

将[2]式代入[1]式得方程：

$$-\frac{d[c]}{dt} = K_T[c] \quad (3)$$

积分公式(3)得：

$$\ln \frac{[c]_0}{[c]} = K_T t \quad (4)$$

$[C]_0$ ——为降解物的起始浓度。

在一定的天然水系统中，(河流、湖泊……等) $[\text{RO}_2]$ 、 $[\text{HO}^\cdot]$ 以及 $[\text{OX}]$ 的浓度是恒定的，上述反应过程可看作是一级反应，其反应寿命由下述公式表示：

$$T_{1/2} = \frac{0.693}{K_T} \quad (5)$$

根据实验测定结果，可求得某污染物的降解速度，进而求得 $K_T$ 和 $T_{1/2}$ 。

## 二、方法

实验室模拟：采用500W氘灯为光源，取含有一定量酚和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的溶液，置于石英反应器中持续通入流速为 $1\text{l}/\text{min}$ 的空气，温度控制在 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ ，进行照射，并逐步分析酚的浓度。

室外模拟：在石英反应器中，取一定量的第二松花江水(哨口采样点)，加入已知量的酚，使其在太阳光作用下进行降解。

分析方法：水溶液中的酚，以4—氨基替比啉法<sup>[6]</sup>及紫外分光光度法进行测定。在紫外光作用下，酚的最大吸收峰为 $273\text{nm}$ 。

$\text{H}_2\text{O}_2$ 的测定：由高锰酸钾滴定法测定。

## 三、结果

### 1. 酚与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度不同时的降解

在实验室条件下，分别取不同浓度的酚与 $\text{H}_2\text{O}_2$ ， $[C]_0/[C']_0$ 比值各不相同，在光催化作用下，酚迅速降解。 $[c]_0$ ——酚的起始浓度。 $[c']_0$ —— $\text{H}_2\text{O}_2$ 的起始浓度。测得酚的降解曲线列于图1。

图1中的曲线表明，当光强一定时，酚的降解速度与氧化剂的浓度成正相关。氧化剂的浓度越大，反应速度越快，从曲线1、2、5看到酚的浓度一定，而 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的浓度不同， $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度大，酚降解速度快。曲线4、5，当污染物的浓度不同，而 $\text{H}_2\text{O}_2$ 与酚的起始浓度比相同时，我们计算得到 $\lg c$ 值，根据 $\lg c \sim t$ 作图，得到图2。

当 $[c']_0 \gg [c]_0$ 时，即 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的浓度远大于酚的浓度时，反应过程中， $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度的变化可以忽略，由图证实此反应为一级

(5月、6月、9月)测得的结果列于表1、2、3中。

### 初夏、日光下, 第二松花江

#### 水中酚的降解\*

表 1

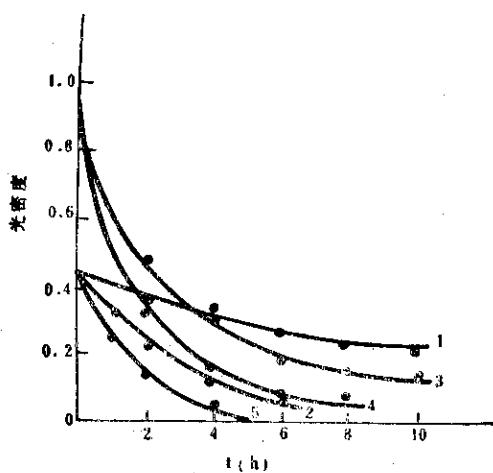


图 1  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在时酚在光诱导作用下的降解曲线

500W 氙灯(照度27500lux), 通入空气的流量: 1l/min, 温度 $30 \pm 5^\circ\text{C}$

曲线1.  $[c]_0/[c']_0 = 1:1$ ,  $[c]_0 = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$   
 2.  $[c]_0/[c']_0 = 1:5$ ,  $[c]_0 = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$   
 3.  $[c]_0/[c']_0 = 1:5$ ,  $[c]_0 = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$   
 4.  $[c]_0/[c']_0 = 1:10$ ,  $[c]_0 = 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$   
 5.  $[c]_0/[c']_0 = 1:10$ ,  $[c]_0 = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

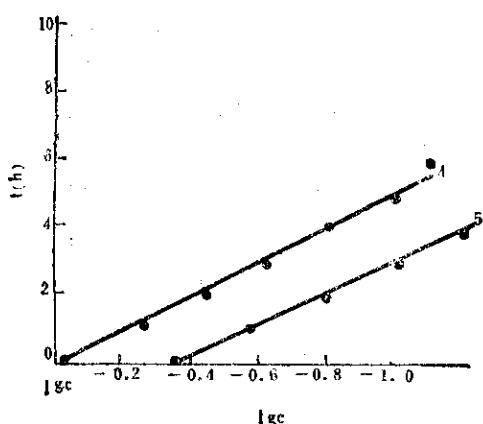


图 2 取图 1 中的 c 位  $\lg c - t$  作图

反应。

天然水中, 氧化基团的浓度看作是一定的, 污染物的降解确定为一级反应。

#### 2. 天然水中酚降解的模拟

我们采用第二松花江哨口采样点的江水, 放在石英器皿中, 加入一定量的酚, 置于日光下进行降解实验, 选取不同的季节

日期 月 日	测定 时间	测 定 总时数 (h)	气温 平均 ( $^\circ\text{C}$ )	日照* 时数 (h)	总辐 射 (4.1868J/ $\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ )	浓度 (ppb)
6 16	8时	0	22.2	0.0	194.9	1740
6 17	8时	24	19.8	6.6	396.5	1500
6 18	—	48	19.5	3.4	316.7	—
6 19	—	72	19.5	11.4	714.2	—
6 20	12时	100	19.7	13.6	793.5	620
6 21	—	124	22.2	13.9	725.2	—
6 22	14时	150	22.4	9.4	620.1	392
6 23	14时	174	23.8	11.8	663.8	138

\*日照时间: 太阳每天实际照射时间。实验在1984年6月16日至23日进行。1984年5月4日第二松花江哨口采样点的水样。

### 秋季、日光下, 第二松花江

#### 水中酚的降解\*

表 2

日期 月 日	测定 时间	测 定 总时数 (h)	气温 平均 ( $^\circ\text{C}$ )	日照 时数 (h)	总辐 射 (4.1868J/ $\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ )	浓度 (ppb)
9 11	10时	0	13.9	2.2	154.0	2880
9 12	10时	24	14.5	7.8	387.6	2330
9 13	10时	48	12.5	9.7	458.2	1840
9 14	—	72	16.6	11.1	462.7	—
9 15	8时	94	17.9	9.3	436.5	1130
9 16	8时	118	17.6	10.0	475.1	850
9 17	9时	143	12.3	1.4	132.8	390

\*实验于1984年9月11日至17日进行。1984年8月28日第二松花江哨口采样点的水样。

### 春季、日光下, 第二松花江

#### 水中酚的降解\*

表 3

日期 月 日	测定 时间	测 定 总时数 (h)	气温 平均 ( $^\circ\text{C}$ )	日照 时数 (h)	总辐 射 (4.1868J/ $\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ )	浓度 (ppb)
5 13	17时	0	12.8	—	—	10280
5 14	9时	16	—	13.0	563.0	9306
5 14	16时	23	17.7	—	—	8802
5 15	9时	40	—	13.2	660.1	7316
5 15	16时	47	20.4	—	—	5798

\*实验于1984年5月13日至5月15日进行。1985年4月20日第二松花江哨口采样点的水样。

根据公式(4)及(5)，将测得的上述结果代入，即可求得 $K_T$ 及 $T_{1/2}$ 。

于此同时，我们将除菌后的河水放置在暗处，测定其降解速度，给出图3。

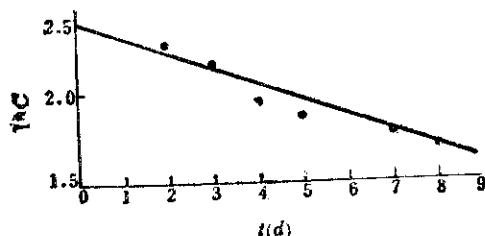


图3 河水中酚在暗处的降解  
温度:  $10 \pm 2^\circ\text{C}$ 、除菌第二松花江哨  
口采样点的水(1985.2.20日采样),  
(浓度:  $\text{c}/\text{ml}$ )。

酚在第二松花江水中，不同季节的降解速度常数及半寿命的计算结果列于表4。

吉林省地处纬度为 $N43^{\circ}54'$ ，夏季最高平均温度为 $25^\circ\text{C}$ 。日照强度是一定的。第二松花江大多数江段，水的pH值 $6 \sim 7$ 之间。

由上述结果看出，酚在天然水中的降解速度是很快的。

### 3. 酚在二次蒸馏水中的降解

在二次蒸馏水中，加入一定量的酚，采取与前面实验相同的条件，一部分放在日光下，一部分放在暗处，实验的结果得到图4。

酚在二次蒸馏水中，在日光下，降解非常缓慢，与第二松花江水中的酚形成鲜明的对比，二次蒸馏水中的酚放在暗处，长时间

无变化。上述结果说明，由于挥发对降解速度的影响是很小的，在此可以忽略不计。

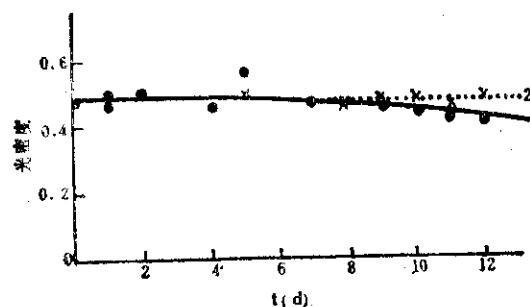


图4 酚在二次蒸馏水中的降解  
曲线1: 日光下, 曲线2: 暗处。

## 四、讨 论

由实验室模拟实验得知，在光照下，酚的降解速度与光照强度，氧化性基团的含量成正比。

在天然水中，酚的降解速度是很快的。我们提出表观速度常数是指综合各种因素共同作用的结果。酚在第二松花江水中，春季( $1985.5.13 \sim 15$ )降解的速度常数 $K_T = 0.010 \pm 0.003(\text{h}^{-1})$ ,  $T_{1/2} = 69\text{h}$ ，夏季( $1984.6.16 \sim 23$ ) $K_T = 0.016 \pm 0.005(\text{h}^{-1})$ ,  $T_{1/2} = 43\text{h}$ ，秋季( $1984.9.11 \sim 17$ ) $K_T = 0.011 \pm 0.003(\text{h}^{-1})$ ,  $T_{1/2} = 63\text{h}$ 。

第二松花江，地处北纬 $N43^{\circ}54'$ ，在一定的天然水中，具有氧化性基团的含量是一定的，但是，在一定纬度，季节一定，太阳光的强度是一定的。而每天的实际日照时

酚在日光下和暗处的降解

表4

条 件	春 季 1985.5.13—15		夏 季 1984.6.16—23		秋 季 1984.9.11—17		暗 处 24小时计算
	24小时计算	日照时数计算	24小时计算	日照时数计算	24小时计算	日照时数计算	
	起始浓度(ppb/l)	10280	10280	1740	1740	2880	2880
$K_T(\text{h}^{-1})$	$0.010 \pm 0.003$	$0.022 \pm 0.006$	$0.016 \pm 0.005$	$0.027 \pm 0.005$	$0.011 \pm 0.003$	$0.025 \pm 0.004$	$0.004 \pm 0.001$
$T_{1/2}(\text{h})$	69(53—99)	32(25—43)	43(32—63)	25(21—30)	63(50—87)	28(24—33)	187(155—240)
平均温度( $^\circ\text{C}$ )	17±4	17±4	21±2	21±2	15±3	15±3	10±2

数, 受当时当地气候条件的影响(阴雨、多云等)变化是很大的。我们以每天24小时来计算速度常数是很方便的, 这样处理能够表明酚在天然水中的降解状况。根据实验结果得出酚在天然水中的降解速度很快, 光的作用是消除天然水中酚污染物的重要因素。

得到酚在第二松花江水中的降解速度求得 $K_t$ 和 $T_{1/2}$ , 可进一步计算出整个江水表面每年酚的降解总量。

## 参 考 文 献

- [1] Zepp.R.G., Environ. Scien. Techno., 11(4), 359 (1977).
- [2] Dilling. W.L., Environ. Scien. Techno., 18(7), 540 (1984).
- [3] Mill.T., Science, 207(4433), 880(1980).
- [4] Miller.S, Environ. Scien. Techno., 17(2) 568A (1983).
- [5] Zepp.R.G, Nature, 267, 421 (1977).